論 文 8-2-1

還元擴散法에 의한 TiFe 水素 吸藏合金의 製造에 關한 基礎的 硏究

Fundamental Study on the Production of TiFe Hydrogen Alloy by the Reduction-Diffusion Process

권 호 영* · 住田 雅樹** · 小川 修***
Ho-Young Kwon · Sumida Masaki · Ogawa Osamu

ABSTRACT

For comparison, we used Ca and Mg as reducers to produce TiFe hydrogen stroage alloy from Fe and TiO_2 by the Reduction-Diffusion process.

The results obtained were as follow :

① Ca was found to be effective both for reduction and diffusion processes.
Moreover, Ca oxide was easily removed in an NH_4Cl solution after the reaction.

② In the case of using Ca as a reducer, the Reduction-Diffusion process is considered to take place in the folling three steps;
First, TiO_2 is reduced to Ti by Ca over 1000℃.
Second, the atomic Ti drifts in the Ca melt and meets Fe particles.
Finally, the atomic Ti diffuses in to the Fe particles.

③ In the case of using Mg as a reducer, We found that the reduction reaction of TiO_2 went well. But the reduced Ti scarcely diffused into Fe particles.
This was probably because no Mg melt was formed due to the high vapor pressure of Mg.

1. 서 론

근래 선진국들의 고도 경제활동에 따라서 석유, 석탄, 천연가스 등 화석연료의 사용량은 증가

* 충남전문대학 산업안전과
** 日本 東京大學 금속공학과
*** 日本 東京大學 금속공학과

하고, 이와 더불어 도시의 대기오염, 산성비, 및 이산화탄소에 의한 지구의 온난화 등의 문제가 크게 대두되고 있다.

이런 문제는 화석연료를 사용하는 한 해결은 어렵고, 때문에 새로운 에너지의 확보와 이용으로서 태양, 지열, 풍력, 해양에너지 등의 자연에너지 외에 물을 원료로 하는 수소에너지를 예로 들 수 있다.

수소는 자연의 환경에 영향을 끼치지 않는 깨끗한 이상적인 에너지라고 말하여 지고 있다. 지금까지 수소는 액체 수소 또는 수소 봄베를 이용해서 저장하는 방법을 사용하여 왔으나, 경제적인 측면이나 저장능력, 안전면에서 문제가 있어 수소를 에너지로서 이용하는데 어려움이 있었다. 그러나, 수소 吸蔵材料를 이용 함으로써 이런 결점을 해소할 수 있으며 수소를 에너지원으로 광범위하게 활용이 가능하게 되었다.

일반적으로 단체 금속은 수소와 반응하여 그 원계의 금속 수소화물을 생성하지만, 실온에서 분해하기가 어렵고, 수소를 방출시키기 위해서는 고온을 필요로 하기 때문에 방출 능력이 낮다.

예를 들어 단체 Ti 금속은 다량의 수소를 흡장하는 금속이지만 수소를 방출하는데 어려움이 있다. 반대로 Fe 금속은 수소와 반응하기가 어려운 금속이다.

따라서 이와 같이 장단점이 있는 금속들을 혼합함으로써 새로운 합금을 만들어 그 중 어느한 성분에 의해서 수소와 빨리 반응하고 또 다른 성분에 의해서 쉽게 방출 될 수 있도록 하여 성질이 달라진 수소화물을 얻을 수가 있다. 수소 흡장재료의 종류를 크게 나누면 $LaNi_5$계와 TiFe계로 나눌 수 있다. $LaNi_5$계 수소 흡장재료는 경제적인 문제가 있으나 현재까지 실용 합금으로서 가장 우수한 특성을 갖고 있다.

그러나 TiFe계 수소 흡장재료는 $LaNi_5$계 합금에 비교해서 제조가 용이하고 경제적이며 $LaNi_5$계 합금과 조합에 의해서 여러 분야에 응용 될 수가 있다.

본 연구는 희토류 금속계 자성재료 등의 제조법으로 공업적으로 이용되고 있는 환원확산법 (Reduction-Diffusion process : R/D법)[1)~4)]을 이용해서, TiFe 수소 흡장재료를 Fe 금속분말과 TiO_2 분말을 원료로 적당한 환원제를 사용제조하여 현재 이용되고 있는 금속 용융법에 의한 것과 비교해서 제조가 용이하고 경제성이 있는 방법인가의 여부를 검토하여, 공업적으로 제조가 가능한지를 검토하였다. 환원제로서는 Ca, Mg, Li, Al등이 고려 될 수 있으나, 본 연구에서는 비교적 가격이 싼 Mg과 활성이 강한 Ca을 환원제로 이용하였다. 그리고 이들의 실험 결과를 비교함으로써 환원 확산법에 의해 TiFe 수소 흡장재료의 공업적 제조에 관한 기초적 자료를 제공하여 앞으로 이 분야에 있어서 산업체에서의 공업적 응용과 연구에 참고가 될것을 목적으로 하였다.

2. 실험방법

2.1 실험장치

Fig. 2-1은 본 실험에 사용된 실험장치의 개략도를 보인 것이다.

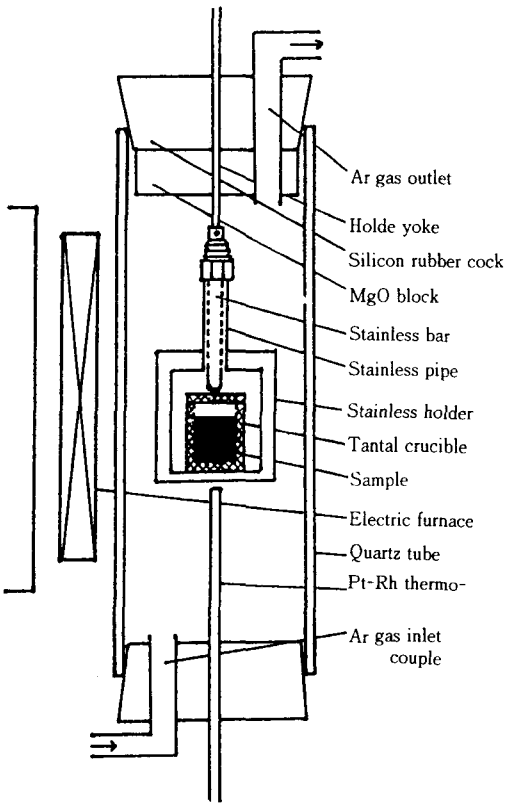


Fig. 2-1 Schematic of Experimetal Apparatus

실험에 사용된 반응관은 내경 45mm의 석영관을 밀폐식으로 하여 실험을 하였고, siliconite 발열체식 전기조로 가열하였다. 반응 용기는 금속 Ta 도가니를 사용 하였으며 직경 20mm의 금속 Ta 환봉을 가공하여 내경 17mm, 외경 20mm, 높이 25mm의 원통형 도가니로 만들어 실험에 사용하였다. 도가니의 완전한 밀폐를 위하여 두께 3mm 금속 Ta 뚜껑을 덮고 무기질 내열성 접착제인 sumiceram 접착제를 사용하여 고착 밀폐 시켰다.

완전한 고착을 위하여 진공 건조기에서 건조시킨 후 stainless로 만든 시료홀더에 고정하고 반응관내에서 Ar 분위기로 가열하였다. Ar 가스는 일본 산소 주식회사의 것으로 silica gel 및 sodalime, $Mg(ClO_4)_2$로 탈수 및 탈 CO_2한 후 Mg 금속 chip을 장입하여 약 500℃로 가열한 탈산로 2대를 통과시켜 탈O_2하여 반응관에 흘렸으며, 배출되는 가스는 gas flow gauge에 의해 유량을 점검 하였다.

2.2 실험조건 및 시료제작

Fig. 2-2에 보인 TiFe 상태도로 부터 Ti와 Fe의 양을 원자량비로 50 : 50으로 하였을 때 TiFe 합금이 만들어 질 수 있음을 확인하고, TiO_2와 Fe의 양을 계산하여 평량한 다음, Ti와 Fe의 확산계수를 조사[6]하여 온도에 따른 반응시간을 결정하여 실험을 하였다.

Mg을 환원제로 사용하였을 때에는 반응온도 900℃, 1000℃, 1100℃, 1200℃에서 각각 반응시간 2시간 간격으로 2시간부터 8시간까지 반응시켰으며, Ca를 환원제로 사용하였을 경우에는 반응온도 1000℃, 1100℃, 1200℃에서 각각 반응시간을

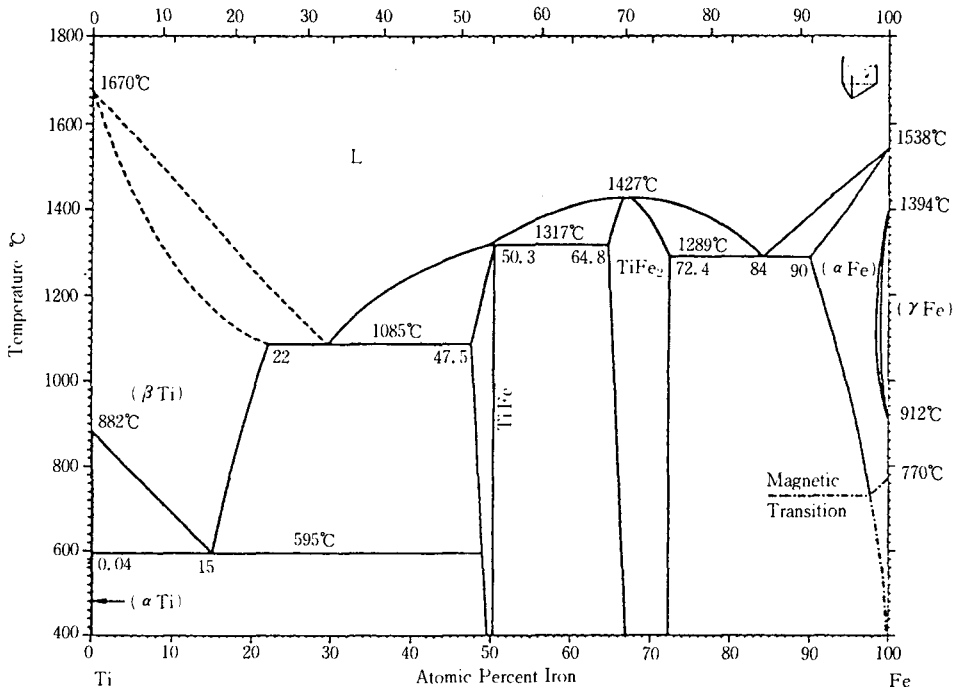


Fig. 2—2 Phase diagram of the TiFe

2시간, 4시간으로 실험을 하였다. 반응후 얻어진 시료는 100mesh 이하로 분쇄하여 X-ray 분석에 의해 조사 하였으며, 또한 NH_4Cl(5N농도) 용액으로 Mg 및 Ca 산화물을 제거 시킨 후 X-ray 분석에 의해 비교, 검토하였다.

실험에 사용된 Fe, Mg, TiO_2 금속 및 산화물 시료는 시약용 99.9%의 분말을 사용하였으며 Ca는 99.9%의 chip 상태의 시약용 금속을 사용하였다. 환원확산 반응에 의한 TiFe 합금의 생성은 다음과 같다.

$Fe + TiO_2 + 2Mg \rightarrow TiFe + 2Mgo$ 식(2-1)

$Fe + TiO_2 + 2Ca \rightarrow TiFe + 2Cao$ 식(2-2)

사용된 시료의 양은 식(2-1) 및 식(2-2)에 의해 계산하고 평량한 후 약 20분간 혼합하여 진공 포장하여 사용하였다. 여기에서 환원제로 사용된 Mg 및 Ca의 양은 환원 당량의 1.5배 양을 평량하여 반응시켰다. 시료는 금속 Ta 도가니에 넣고 뚜껑을 덮은 다음, 무기질 내화물 접착제인 Sumice-ram으로 고착하여 밀폐시킨후 진공 건조하여 실험에 사용하였다. Ca를 환원제로 사용할 때에는 Fe 및 TiO_2의 혼합 분말과 chip 상태의 Ca 금속을 금속 Ta 도가니 내에 균일하게 분산시켜 가며 넣었으며, 전체 시료의 양은 약 3g정도로 하였다.

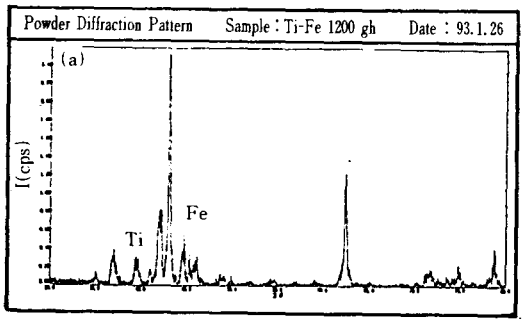
3. 실험결과 및 고찰

3.1 환원제 Mg에 의한 환원확산

3.1.1 X-ray 분석

Mg을 환원제로 하여 Fe와 TiO_2의 환원확산 실험은 900℃에서 1200℃ 까지의 온도 범위에서 반응시켰는데, 반응온도 900℃에서는 미반응 물질이 관찰되었으며 1000℃ 에서 1200℃ 까지의 반응온도 범위에서 온도 변화에 따른 X-ray 분석 결과는 900℃의 경우와 같이, 변화는 그다지 보이지 않았으며, 마찬가지로 1 시간내에서 8 시간 까지의 반응시간의 변화에서도, X-ray 분석 결과는 거의 변화를 보이지 않았다.

Fig. 3-1에 반응온도 1200℃, 반응시간 8시간 동안 반응시킨 시료의 X-ray회절 패턴과 TiFe 및 MgO 표준시료의 X-ray 회절 패턴과를 비교하여 보였다.



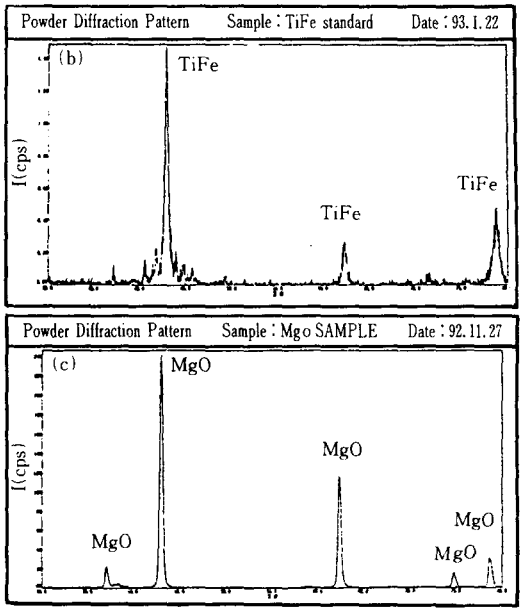


Fig. 3-1 X-ray diffraction pattern of the samples
(Scamming angle : 30°~80°)
(a) at 1200℃ for 8hr(used Mg)
(b) TiFe standard Sample
(c) MgO Standard Sample

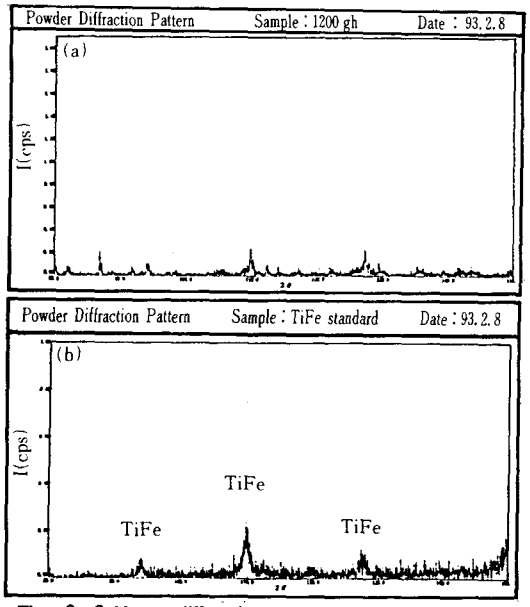


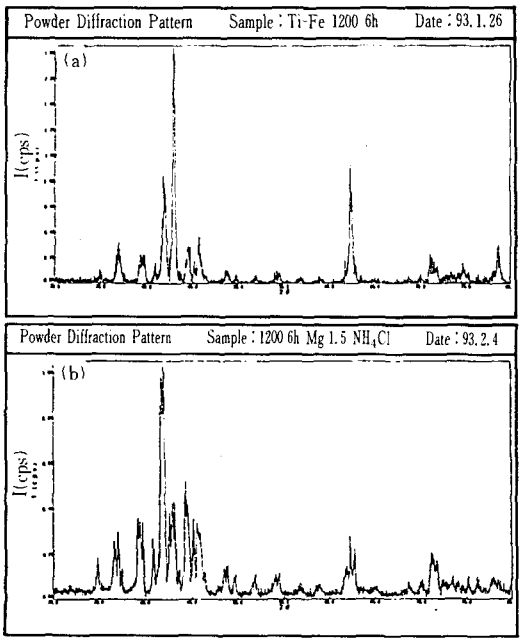
Fig. 3-2 X-ray diffraction pattern of the samples
(Scamming angle : 80°~150°)
(a) at 1200℃ for 8hr(used Mg)
(b) TiFe standard Sample

X-ray의 입사각은 30°~80°까지로 하였는데, 이 결과로부터 보여 주듯이, MgO의 생성과 이 반응 Fe, Ti가 관찰되지만 TiFe 합금의 peak는 MgO의 peak와 겹치기 때문에 판별이 어려우며, 기타 다른 상들의 생성을 볼 수가 있다.

그러나, TiO_2의 peak는 보이지 않기 때문에 환원반응은 이루어 졌음을 알 수 있다. TiFe 합금의 존재를 확인하기 위해서 X-ray 입사각을 넓혀서 80°~150° 까지로 한 회절 패턴을 Fig. 3-2에 보였다. 이 결과에서 보이는 것처럼 TiFe 합금의 peak는 확인 되지만 Fe, Ti 및 MgO 기타 다른 상들의 peak도 보이기 때문에 환원확산 반응은 완전히 끝나지 않았고 TiFe 합금도 약간 생성되었다고 생각되어진다.

3.1.2 화학적 처리에 의한 Mg分의 제거

Fig. 3-3은 반응온도 1200℃, 반응시간 6 시간 반응시킨 시료를 Mg分을 분리하기 위하여 이론 당량보다 5 배의 양을 용해시킨 NH_4Cl 용액에 시료를 용해시킨 후 증류수로 충분히 씻어낸 다음, 진공건조시킨 것을 X-ray 회절에 의해 분석한 결과를 TiFe 표준 시료의 X-ray 회절 패턴과 비교한 것이다.



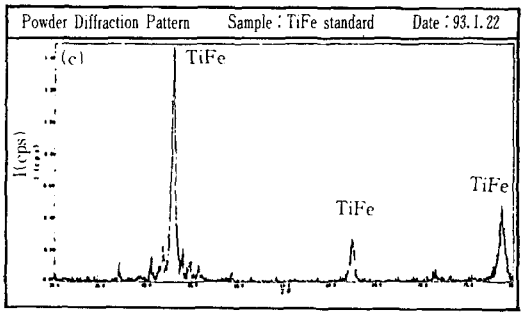


Fig. 3-3 X-ray diffraction pattern of the samples
(a) at 1200℃ for 6hr(used Mg)
(b) removed by NH_4Cl
(c) TiFe standard Sample

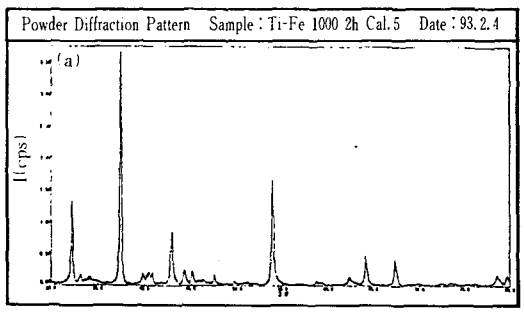
이 결과에서 보는 바와같이 MgO와 TiFe 합금의 peak가 겹쳐서 판별하기 어렵지만, 예비 실험의 결과에서 MgO는 NH_4Cl용액에 용해되어 거의 제거되었으며, TiFe 합금은 NH_4Cl용액에 거의 용해되지 않음을 알 수 있었기 때문에 그림에서 보이는 peak는 TiFe 합금인 것을 알 수 있으나 다른 화합물들도 남아 있음을 관찰 할 수 있다. 그러므로 Fe와 TiO_2를 환원제 Mg을 사용해서 환원 확산법에 의해 제조하는 방법은 공업적으로 적당치 않다고 생각 되어진다.

3.2 환원제 Ca에 의한 환원 확산

3.2.1 X-ray 분석

Ca를 환원제로 사용한 환원 확산실험은 반응온도 1000℃, 1100℃, 1200℃에서 반응시간 2 시간, 4 시간 반응 시켰다.

Fig 3-4는 반응온도 1200℃에서 반응시간 1 시간, 2 시간, 4 시간 반응 시킨 시료의 X-ray 패턴을 보인 것이다. 이 그림에서 알 수 있는 것처럼 반응



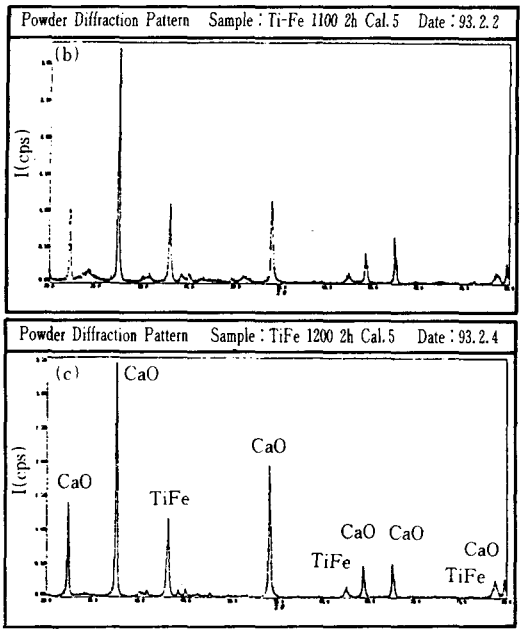
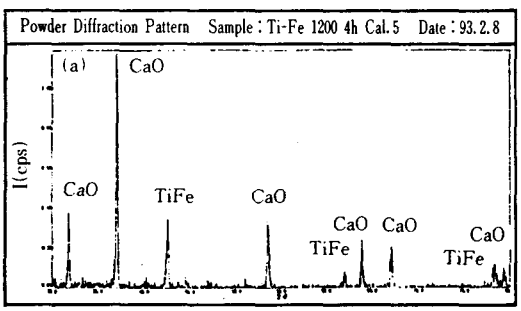


Fig. 3—4 X-ray diffraction Pattern of the Samples
(a) at 1000℃ for 2hr.
(b) at 1100℃ for 2hr.
(c) at 1200℃ for 2hr.

시간이 변화하여도 큰 변화는 보이지 않으며, TiO_2의 peak는 보이지 않고 TiFe합금의 표준시료 X-ray 회절 패턴과 잘 일치하기 때문에 환원제 Ca에 의해 TiO_2는 잘 환원되고 TiFe합금이 용이하게 생성된다는 것을 확인할 수 있다.

3.2.2 화학적 처리에 의한 Ca分의 제거

반응온도 1200℃에서 반응시간 4시간 동안 반응시킨 시료와 그 시료를 이론 당량의 5배 용액인 NH_4Cl에 용해시켜 Ca分을 용해 제거시킨 시료의 X-ray 패턴을 TiFe 표준 시료의 X-ray 패턴과 비교하여 Fig 3–5에 보였다.



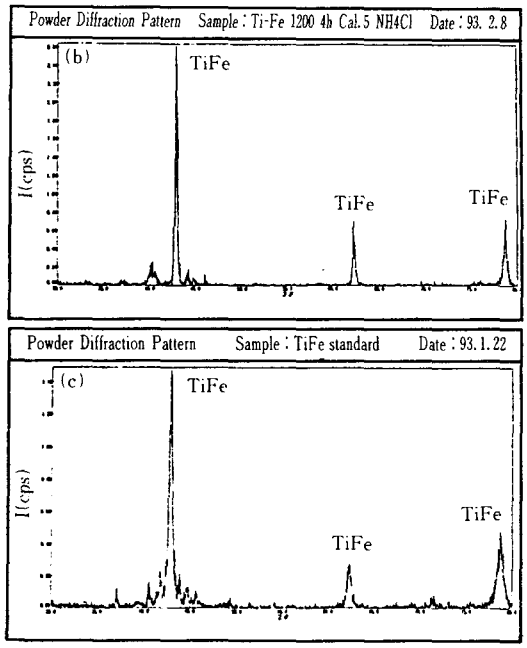


Fig. 3—5 X-ray diffraction pattern of the samples
(a) at 1200℃ for 4hr(used Ca)
(b) removed by NH_4Cl
(c) TiFe standard sample

이 그림의 X-ray 패턴에서 TiFe 합금과 CaO의 존재가 확실히 확인되고, Fe, Ti 혹은 TiO_2의 존재는 거의 보이지 않는 것을 보아 반응은 거의 이론적으로 생각한 대로 진행되었다는 것을 알 수 있으며, 또한 NH_4Cl 용액에 의해 Ca分은 쉽게 용해되어 제거될 수 있음을 확인 할 수가 있다.

3.3 고찰

이와 같은 결과로부터 환원확산 반응은 Fe와 Ti의 용융점 이하의 온도에서도 순조롭게 진행됨을 알 수 있었다. 환원제 Mg에 의한 환원 반응으로부터 생성된 Ti입자와 Fe입자가 만나 확산 반응이 일어난다고 하는 것은 반응후 얻어진 시료가 분말 형태이기 때문에 기대할 수가 없다. 즉, Mg이 융체를 형성하여야 이 융체가 주위의 Fe와 Ti입자를 흡수하여 확산 반응이 일어날 수 있기 때문이다. 따라서 Mg을 환원제로 이용하였을 경우에는 환원반응은 이루어지지만 확산 반응은 진행되지 않는다는 것을 알 수 있다. 그러나 Ca를 환원제로 이용하였을 경우에는 환원확산 반응이 완료되었기 때문에

환원 반응에 의해 생성된 Ti 입자가 Fe입자와 만나기 위해서는 다음과 같은 반응 기구를 생각할 수 있다.

· 즉, 상태도에 의하면 Ti와 Mg, Ca는 거의 용해되지 않음을 알 수 있으며, 본 실험의 실험온도에서 증기압은 Ca보다 Mg쪽이 대단히 높으며, 실제 실험에서 Mg은 반응 용기밖에 Mg산화물 형태로 많이 붙어 있음이 관찰되었다.

TiO_2가 환원반응에 의해 생성된 Ti는 원자상이기 때문에 융체가 존재 한다면 그 융체 안을 떠다니는 상태에서 Fe입자와 확산반응이 빨리 진행되는 것이 가능하다고 생각되어진다. 따라서 환원제로서 증기압이 낮은 Ca의 경우는 Ca의 융체 안에서 떠다니는 것에 의해 Ti입자와 Fe입자가 만나 확산이 되어 간다고 하는 결론을 얻을 수 있다.

이와 같은 환원확산 기구는「본 연구실에서 실험해왔던 Sm-Co(1-5계) 자석재료에서 Zr입자가 만나는 반응 기구와 같다고 설명할 수 있다.[3),4)]」

4. 결 론

본 연구는 Fe 분말과 TiO_2 분말을 원료로 해서 TiFe 수소 흡장재료를 환원확산법(R/D법)을 이용해서 제조하는 것에 대한 기초적 연구로써, 환원제 Mg과 Ca를 사용하여 그 반응을 비교, 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Mg을 환원제로 사용하여 실험한 결과, TiO_2의 환원 반응은 잘 진행되지만 Ti와 Fe의 확산반응은 잘 일어나지 않는다. 반응온도 1200℃, 반응시간 8시간의 조건에서 미량의 TiFe 합금이 생성되나 공업적인 생산 방법으로서는 Mg을 환원제로 이용하는 것은 적당하지 않다고 생각된다.

2) Ca를 환원제로 사용하여 실험한 결과 반응온도 1000℃이상, 반응시간 4시간 이내에서 환원 및 확산반응은 잘 진행되고 NH_4Cl 용액에 의해 Ca산화물의 제거도 용이하였으며 TiFe 수소 흡장재료의 제조가 가능한 것을 확인하였다.

3) Ca를 환원제로 사용 하였을 때의 환원 확산반응이 일어나기 위해서는 Ca에 의해서 TiO_2가 환원되어 Ti와 CaO가 되고, 1000℃ 이상의 반응온도에서 Ca의 융체에 환원된 Ti입자가 떠다니며 Fe입자와 만나 그 속에 확산되어 가는 기구를 생각할 수 있었다.

참 고 문 헌

1) Cech. R.E., U.S. Patent No. 3, pp.748, 193
2) 小川. 宋, 日本 資源素材學會, 106 [No.12] pp.761~767, 1990.
3) 小川, 日本 資源素材學會, 106 [No.13] pp.773~779, 1990.
4) 小川. 宋, 日本 資源素材學會, 108 [No.5], pp.407~411, 1992.
5) 大角泰章, 水素吸藏合の金話, アグネ叢書 1, 1-3, 17-36, pp.69-71, 1990.
6) Diffusion data : Vol. 6, Diffusion information center, 1972.